PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-293368

(43)Date of publication of application: 23.10.2001

(51)Int.Cl.

B01J 20/18 B01D 53/34 B01D 53/72 F01N 3/08

(21)Application number : 2000-117187

(71)Applicant: TOSOH CORP

(22)Date of filing:

13.04.2000

(72)Inventor: OGAWA HIROSHI

ITO YUKIO

NAKANO MASAO

(54) HYDROCARBON ADSORBENT AND METHOD FOR ADSORBING AND REMOVING HYDROCARBON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly heat-resistant hydrocarbon adsorbent which is excellent in the adsorbing volume and adsorbing/holding power of hydrocarbon and of which the hydrocarbon adsorbing capacity is not affected by an atmosphere of gas to be treated. SOLUTION: The hydrocarbon adsorbent containing an alkali metal but no alkaline earth metal and a transition metal is brought into contact with gas to be treated to adsorb and remove a hydrocarbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.03.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-293368 (P2001-293368A)

(43)公開日 平成13年10月23日(2001.10.23)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ	Ť	テーマコード(参考)		
B01J	20/18		B 0 1 J	20/18	D	3G091	
B01D	53/34	ZAB	F 0 1 N	3/08	Α	4 D 0 0 2	
	53/72		B 0 1 D	53/34	ZAB	4G066	
F01N	3/08				120D		

審査請求 未請求 請求項の数8 〇L (全 6 頁)

		著金崩 求	未開水 間水坝の数8 〇L (全 6 貝)					
(21)出願番号	特顧2000-117187(P2000-117187)	(71)出顧人	000003300 東ソー株式会社					
(22) 出顧日	平成12年4月13日(2000.4.13)	4.13) 山口県新南陽市開成町4560番地						
		(72)発明者	小川 宏 山口県新南陽市政所4丁目10番3号					
		(72)発明者	伊藤 雪夫 山口県下松市東陽5丁目10番12号					
		(72)発明者	中野雅雄					
			山口県光市虹ヶ丘7丁目6番12号					
			最終頁に続く					

(54) 【発明の名称】 炭化水素吸着剤及び炭化水素の吸着除去方法

(57)【要約】

【課題】炭化水素の吸着容量及び吸着保持力に優れ、且 つその炭化水素の吸着性能が処理ガスの雰囲気に影響さ れることのない高耐熱性の炭化水素の吸着剤を提供す る。

【解決手段】アルカリ金属を含有し、アルカリ土類金属 及び遷移金属を含有しないゼオライトからなる炭化水素 吸着剤を、処理ガスに接触させ、炭化水素の吸着除去を 行う。

【特許請求の範囲】

1

【 請求項3】アルカリ金属がCsであることを特徴とする、請求項1または2に記載の炭化水素吸着剤。

【請求項4】ゼオライトのSiO2/Al2O3モル比が 少なくとも10であることを特徴とする、請求項1~3 いずれかに記載の炭化水素吸着剤。

【 請求項7】ゼオライトがFER、MFI、MOR、BEA、FAUの群から選ばれる一種以上であることを特 20 徴とする、請求項1~6いずれかに記載の炭化水素吸着 剤。

【請求項8】請求項1~7いずれかに記載の炭化水素吸 着剤を処理ガスに接触させることを特徴とする、炭化水 素の吸着除去方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、処理ガス中、例えば内燃機関より排出される排ガス中に含まれる炭化水素(以下HCとする)を浄化する吸着剤及びHCの吸着除 30 去方法に関するものであり、例えば自動車などの内燃機関から排出される排ガス中のHC吸着除去等に適用することができる。

[0002]

【従来の技術】自動車等の内燃機関から排出されるHCを含有する排ガスの浄化において、三元触媒を用いて、排ガスと接触させる方法が実用化されている。しかし、エンジン始動時においては、排ガス中のHC濃度が高いことに加えて、三元触媒が作動する温度に達していないため、HCは浄化されずにそのまま排出される。

【0003】低温時の排ガスからのHC浄化に対し、特開平2-135126号公報ではHCを吸着浄化することを目的として、Y型ゼオライト及びモルデナイトのゼオライトをコートしたモノリス担体の一部に1種以上の金属を担持したHC吸着剤を用いた排ガス浄化装置が提案されている。この他にもゼオライトを構成成分としたHC吸着剤が数多く提案されている。例えば、特開平6-126165号公報ではAgを担持した分子篩、特開平7-185326号公報ではアルカリ金属、アルカリ土類金属のうちの1種以上の金属、及びAg、分子篩か 50

ら構成されたHC吸着剤が提案されている。また、特開 平6-210165号公報ではPdとゼオライトから構成される吸着剤、特開平6-210163号公報ではCuを含有したゼオライト、特開平5-31359号公報ではSi〇2/A12O3モル比が40以上のゼオライトが提案されている。 更に、特開平11-192427号公報ではSi〇2/A12O3モル比が500以上のZSM-5よりなる第1ゼオライトと、Si〇2/A12O3モル比が200以上のY型ゼオライトよりなる第2ゼオライトから構成したHC吸着剤が提案されている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】近年、環境問題が大きくクローズアップされ、HC排出量の低減技術の向上が望まれている。自動車等の内燃機関から排出される排ガスから、HC吸着剤を用いて吸着浄化する場合、吸着したHCを浄化する必要がある。吸着HCを三元触媒で直接浄化するためには、三元触媒の作動温度まで排ガス中のHCを吸着保持できる吸着剤が要求されるが、上記の従来技術に開示されている吸着剤ではHCの吸着保持力が不十分であった。

【0005】また、内燃機関の排ガスは、運転状況により酸化雰囲気(リーン)から還元雰囲気(リッチ)までの幅広い状態をとり、排ガスの温度は600℃以上にも達する。そのため、吸着剤は排ガスの雰囲気に影響されず、高温に晒された後でも十分な吸着容量を有し、かつ十分な吸着保持力を有することが必要である。即ち、いずれの排ガス雰囲気におても耐熱性の高い吸着性能を有する吸着剤である必要がある。

【0006】本発明の目的は、以上のような従来技術の問題点を解決する為になされたものであり、HCの吸着容量及び吸着保持力に優れ、且つそのHCの吸着性能が処理ガスの雰囲気に影響されることのない高耐熱性の吸着剤、及びその吸着剤を用いて処理ガス中に含有されるHCを吸着除去する方法を提供するところにある。

[0007]

【課題を解決するするための手段】本発明者は、上記課題に対して、HCの吸着一脱離特性を鋭意検討した結果、アルカリ金属を含有するゼオライトが、これまでに開示されたHC吸着剤に比べて、HCの吸着保持力に優れ、更には処理ガスの雰囲気に影響されることなく、高温に晒された後でも高い吸着性能を有することを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、アルカリ金属を含有し、アルカリ土類金属及び遷移金属を含有しないゼオライトからなることを特徴とする、炭化水素吸着剤である。また本発明は、そのような炭化水素吸着剤を処理ガスに接触させることを特徴とする、炭化水素の吸着除去方法である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の吸着剤は、アルカリ金属を含有し、アルカリ土類金属及び遷移金属を含有しないゼオラ

2

イトであるとが必須である。一般的にゼオライトは、 xM2/n O・Al2O3・ySiO2・2H2O

(但し、nは陽イオンMの原子価、xは0~2.5の範囲の数、yは2以上の数、zは0以上の数である)の組成を有し、天然品及び合成品として得られる。また、ゼオライトは、X線回折等でみられる結晶構造、及び細孔径、細孔構造等から分類、特定することができる。

【0010】本発明に係るゼオライトのSiO2/Al2O3モル比は、特に限定されないが、吸着剤の耐熱性を十分に高めるために、好ましくは10以上が良く、より好ましくは20以上である。

【0011】本発明に用いられるゼオライトの構造は特に限定されないが、公知のFER、MFI、MOR、BEA、FAU構造のゼオライトを用いることが好ましい。より好ましくはMFI、BEAが良い。また、単一構造のゼオライトに限らず、2種以上のゼオライトを混合して用いても良い。

【0012】ゼオライトの製造方法も特に限定されず、一般的に知られているシリカ源及びアルミナ源をアルカリ溶液中に分散させ、水熱合成する方法等を採用することができる。 更には製造原料中に有機硬化剤等を添加して製造することもできる。

【0013】本発明の吸着剤は、アルカリ金属を含有 し、アルカリ土類金属及び遷移金属を含有しないゼオラ イトからなるものである。ゼオライトに含有させるアル カリ金属は特に限定はないが、例えばK, Rb, Cs等 が挙げられ、これらアルカリ金属の少なくとも一種以上 を含有していれば良く、複数種含有していてもよい。H Cの吸着保持力を十分に高めるために、好ましくはCs が良い。アルカリ金属を含有させるために用いる原料に 特に制限はなく、アルカリ金属の硝酸塩、硫酸塩、酢酸 塩、塩化物等を用いることができる。上記ゼオライトに アルカリ金属を含有させる方法としては、公知のイオン 交換法、含浸担持法、蒸発乾固法、物理混合法が採用で きる。また、ゼオライトを合成する際に、アルカリ金属 原料を添加して含有させても良い。本発明の吸着剤の吸 着性能を十分に高めるために、含有するアルカリ金属が イオン交換状態であることが望ましく、そのためイオン 交換法によってアルカリ金属を含有させることが好まし い。ゼオライトに含有させるアルカリ金属の含有量は特 に制限されないが、HCの吸着容量、吸着保持力をを十 分に高めるためには、ゼオライトに対してアルカリ金属 原子が0.1~30重量%の範囲で良く、より好ましく は2~20重量%の範囲が良い。

【0014】上記方法によりアルカリ金属を含有させたゼオライトは熱処理(焼成)して用いていも良い。その熱処理条件も特に限定されない。通常400~1000 ℃の範囲の温度、0.5~10時間の範囲の時間で処理することができる。

【0015】以上のようにして、本発明のHC吸着剤を 50

製造することができる。本発明の吸着剤は、シリカ、アルミナ及び粘土鉱物等のバインダーと混合し成形して使用することもできる。粘土鉱物としては、カオリン、アタパルガイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アロフェン、セピオライト等を挙げることができる。またコージェライト製あるいは金属製のハニカム状基材にウォッシュコートして使用することもできる。ウォッシュコートする場合、ハニカム状基材にゼオライトをコートした後にアルカリ金属を含有させる方法、予めゼオライトにアルカリ金属を含有させた後に、ハニカム状基材にコートする方法などが採用できる。

【0016】上記のような本発明のHC吸着剤に処理ガ スを接触させることにより、処理ガス中のHCを吸着除 去することができる。処理ガスとしてはガソリンエンジ ン自動車、ディーゼルエンジン自動車等の内燃機関の排 ガスが具体的に例示される。更に上記処理ガスには、H C以外に一酸化炭素、二酸化炭素、水素、窒素、酸素、 硫黄化合物、窒素酸化物、水等が含まれていても良い。 【0017】本発明で処理されるガスに含まれるHCの 種類は特に限定されず、パラフィン、オレフィン、芳香 族化合物等を挙げることができる。パラフィン、オレフ ィンとしては、炭素数で1~20の直鎖状及び分岐状の HC、芳香族化合物としてはベンゼン、トルエン、ナフ タレン及びその誘導体等が例示される。またケトン、ア ルデヒドなどの含酸素有機化合物やアミンなどの含窒素 化合物でも良い。更には、上記のHCから選ばれる2種 以上のHCが混合されている状態でも有効である。 【0018】排ガス中のHC濃度は特に限定されない

より好ましくは 0.001~5体積%である。 【0019】排ガス中のHCを吸着除去する際の空間速 度及び温度は特に限定されないが、空間速度:100~ 500,000hr⁻¹、温度-30~200℃であるこ

が、メタン換算で0.001~10体積%が好ましく。

とが好ましい。 【0020】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0021】<実施門1>吸着剤1の調製

SiO2/Al2Caモル比が40の里ソー製NII型のS M-5(商品名: HDX-S40NHA)を、塩にピンウム水溶液中に添加し、80℃のイオン交換操作を2回行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、110℃で20時間乾燥して、吸着剤1を得た。吸着剤1のCs含有量を原子吸光分析により分析したところ、ゼオライトに対して9.6重量%であった。

【0022】<実施例2>吸着剤2の調製

S i O₂ / A l₂O₃ モル比が 3 7 の東ソー製 β ゼオライト(商品名:H S Z − 9 4 0 N H A)を 6 0 0 ℃で焼成して、H型 β (B E A − 1)を得た。

5

【0023】NH4型ZSM-5をBEA-1に替えたこと以外は、実施例1と同様な操作を行って、吸着剤2を得た。吸着剤2のCs含有量を原子吸光分析により分析したところ、ゼオライトに対して10.3重量%であった。

【0024】<実施例3>吸着剤3の調製

SiO2/Al2O3モル比が23の東ソー製Na型ZSM-5 (商品名:HSZ-820NAA)を塩化アンモニウム水溶液中でイオン交換し、引き続き固液分離、洗浄、乾燥して、NH4型ZSM-5 (MFI-1)を得た。実施例1のNH4型ZSM-5を、MFI-1に替えたこと以外は、実施例1と同様な操作を行って、吸着剤3を得た。吸着剤3のCs含有量を原子吸光分析により分析したところ、ゼオライトに対して15.2重量%であった。

【0025】<実施例4>吸着剤4の調製

NH4型ZSM-5を、SiO2/Al2O3モル比が72 の東ソー製H型ZSM-5 (商品名:HSZ-860H OA) に替えたこと以外は、実施例1と同様な操作を行って、吸着剤4を得た。吸着剤4のCs含有量を原子吸 20 光分析により分析したところ、ゼオライトに対して5. 7重量%であった。

【0026】<実施例5>吸着剤5の調製

塩化セシウム水溶液を硝酸カリウム水溶液にしたこと以外は、実施例1と同様な操作でK交換を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、110℃で20時間乾燥して、吸着剤5を得た。吸着剤5のK含有量を原子吸光分析により分析したところ、ゼオライトに対して3.0重量%であった。

【0027】<比較例1>比較吸着剤1の調製 実施例1で用いたNH4型ZSM-5を500℃で1時 間空気焼成してH型ZSM-5とし、比較吸着剤1とし た。

【0028】<比較例2>比較吸着剤2の調製 SiO2/Al2O3モル比が2100の東ソー製H型Z SM-5 (商品名:HSZ-890HOA)を、600 ℃で1時間空気焼成して、比較吸着剤2とした。

【0029】<比較例3>比較吸着剤3の調製 SiO2/Al2O3モル比が360の東ソー製日型Y型 ゼオライト(高品名:HSZ-390HUA)を、50 0℃で1時間に気気式して、比較吸着剤のして

【0030】<比較例4>比較吸着剂4の調製塩化セシウム水溶液を硝酸銀水溶液にしたこと以外は、実施例1と同様なイオン交換操作でAg交換を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、110℃で20時間乾燥して、比較吸着剤4を得た。比較吸着剤4のAg含有量をICP発光分析により分析したところ、ゼオライトに対して5.2重量%であった。

【0031】<比較例5>比較吸着剤5の調製 SiO2/A12O3モル比が40の東ソー製NH4型2S 50 M-5(商品名:HSZ-840NHA)を、酢酸銅水溶液中に添加し、続いて眩スラリーにアンモニア水を添加してpHを10.5に調整した。その後、30℃で20時間のイオン交換操作でCu交換を行った。上記のCu交換を2回行った後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、110℃で20時間乾燥して、比較吸着剤5を得た。比較吸着剤5のCu含有量をICP発光分析により分析したところ、ゼオライトに対して2.6重量%であった。

【0032】<比較例6>比較吸着剤6の調製塩化セシウム水溶液を硝酸マグネシウム水溶液にしたこと以外は、実施例1と同様な操作でMg交換を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、110℃で20時間乾燥して、比較吸着剤6を得た。比較吸着剤6のMg含有量をICP発光分析により分析したところ、ゼオライトに対して0.2重量%であった。

【0033】<比較例7>比較吸着剤7の調製塩化セシウム水溶液を酢酸カルシウム水溶液にしたこと以外は、実施例1と同様な操作でCa交換を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、110℃で20時間乾燥して、比較吸着剤7を得た。比較吸着剤7のCa含有量を1CP発光分析により分析したところ、ゼオライトに対して0.3重量%であった。

【0034】<比較例8>比較吸着剤8の調製塩化セシウム水溶液を酢酸亜鉛水溶液にしたこと以外は、実施例1と同様な操作でZn交換を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、110℃で20時間乾燥して、比較吸着剤8を得た。比較吸着剤8のZn含有量をICP発光分析により分析したところ、ゼオライトに対して2.0重量%であった。

【0035】<比較例9>比較吸着剤の調製 モリブデンがゼオライトに対して2重量%となるよう に、実施例1で用いたNH4型2SM-5をモリブデン 酸アンモニウム水溶液中に添加し、蒸発乾固法でMo担 持を行った。Mo担持後、110℃で20時間乾燥し て、比較吸着剤9を得た。

【0036】<比較例10>比較吸着剤10の調製 タングステンがゼオライトに対して2重量%となるよう に、実施例1で用いたNH4型2SM-5をタングステ ン酸アンモニウム!高沢中に近にし、蒸発乾固治でW目 持立行った。WEEFで、110℃で20時間間関して、 比較吸着剤10を得た。

【0037】<比較例11>比較吸着剤11の調製NH4型ZSM-5をNa型ZSM-5(SiO2/A12O3=40)に替えたこと以外は、比較例4と同様な操作でAg交換を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、110℃で20時間乾燥して、比較吸着剤11を得た。比較吸着剤11のAg及びNa含有量をICP発光分析により分析したところ、ゼオライトに対してAgが4.7重量%で、Naが0.7重量%

10

7

あった。

【0038】 <比較例12>比較吸着剤12の調製NH4型2SM-5をNa型βゼオライト(SiO2/Al2O3=37)に替えたこと以外は、比較例4と同様な操作でAg交換を行った。イオン交換後、固液分離し、十分量の純水で洗浄後、110℃で20時間乾燥して、比較吸着剤12を得た。比較吸着剤12のAg及びNa含有量をICP発光分析により分析したところ、ゼオライトに対してAgが4.5重量%で、Naが0.9重量%あった。

【0039】<HC吸着除去試験>吸着剤1~5及び比較吸着剤1~12のHC吸着除去特性を以下の方法で評価した。所定の試料を空気流通下、500℃で前処理し、室温まで冷却した。次いで、表1の組成のモデル排ガスを室温下、ガス流速2000ml/minで吸着剤に接触させた。この時の空間速度は120,000hrであった。モデル排ガス中のHC吸着が飽和した後に、表1のモデル排ガスからHCだけを除いたガスを吸着剤に導入し、気相に残存するHCを除去した。その後、表2のモデル排ガスからHCだけを除いたガスを吸着剤に接触させながら、吸着剤を10℃/minの昇温速度で昇温させ、吸着剤から脱離するHCを水素炎イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフにより、連続的に定量分析し、HC脱離スペクトルよりHCの吸着性能を評価した。

【0040】HCの吸着性能は、上記脱離スペクトルから以下のように評価することができる。HC吸着容量

[0041]

【表1】

トルエン	5000ppmC (メタン換算)
H ₂ O	. 3体積%
空気	パランス

【0042】<吸着剤の耐久試験>吸着剤1~5及び比較吸着剤1~12を各々加圧成形後、粉砕して12~20メッシュに整粒した。整粒した吸着剤に、AirガスにH2〇を10体積%となるように含有させた混合ガス(耐久-A:酸化雰囲気)あるいは窒素にプロピレン(5000ppmC)とH2〇(10体積%)を含有させた混合ガス(耐久一B:還元雰囲気)を流通しながら、850℃で5時間処理した。これら耐久処理を施した吸音剤を<HC吸着除去試験>と同様な前処理、評価条件でHC吸着性能を評価した。耐久後の、吸着剤重量当たりの200℃以上でのトルエン脱離量(μmol/g)及び脱離ピーク温度(℃)を表2に示す。

【表2】

[0043]

	金属	含有量	フレッシュ		耐久品			
吸着剤					前久-A		耐久-B	
			脱雌县	脱速 温度	脱離量	脱離 加度	脱癣量	脱斑 出度
		重量%	μmo1/g	T	μmol/g	r	umol/g	T'C
吸資剂 1	C s	9.6	9 1	205	119	205	103	207
吸資剤2	Cs	10.3	8 7	190	9.5	195	93	195
吸着剤3	Сs	15.2	111	220	1 2 3	216	120	215
吸着剂4	Cs	5.7	8.5	200	114	200	98	203
吸着劑 5	K	3.0	5 0	219	6.2	2 1 5	-	-
比較吸着刺1		-	< 1	147	< 1	8 6		_
比較吸着剤2	_	_	< 1	9 2	< ı	8 9		_
比較吸着剂3	—		< 1	5 1	< i	6.3		_
比較吸着剂 4	Ag	5.2	180	374	8.0	8 6	1 -‡	8.5
比較吸着剂 5	Cu	2.6	< 1	9.6	б	91	_	
比較吸音剂的	Mg	0.2	1	13 4 3 7	1.	9.7	_	
比於吸音剂7	Ca	0.3	< 1	- 7	1	8.7		
Linguist Commence	Zn	2.0	2		< 1	24.43	_	
कुर कर वर्ग एक बेर स	Mo	2.0		1 :	< 1	6.8	-	I -
Disconsiderate 10	W	2.0	<		<:1			
比較吸着剤11	Na Ag	0.7 4.7	190	368	198	359	4 5	9 1
比較吸着剤12	Na Ag	0.9 4.5	197	395	101	9 7	2 3	8 5

[0044]

【発明の効果】本発明のHC吸着剤は、吸着したHCの 高温での脱離量が多く、その脱離温度が高いというHC 吸着性能を有する。更には酸化雰囲気下及び還元雰囲気 下での耐久処理後でも、高いHC吸着性能を維持し、吸 50 着剤がいかなる雰囲気で高温に晒された後でも優れたH C吸着特性を示す。従って、本発明の吸着剤を、HCを 含有する処理ガスに接触させることで、従来技術で開示 されている吸着剤よりも排ガス中のHCを効率良く吸着 除去できる。また、本発明の吸着剤は、排ガス浄化触媒

と組み合わせて、吸着HCを利用した窒素酸化物の除去 に適用することも可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3C091 AA02 AA17 AA18 AB04 AB10

BA14 BA15 BA39 FA14 FB03

FB10 FB12 FC08 GB02Y

GBO9Y HA18

4D002 AA33 AA34 AB03 AC10 BA04

CA07 DA01 DA45 EA06 GA01

GB08

4C066 AA13B AA62B AA62C BA38

CAO4 CA51 DAO2 FA12 FA22

FA34 FA37